



**This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.**

출 원 번 호 : 특허출원 2003년 제 0080330 호  
Application Number 10-2003-0080330

출 원 년 월 일 : 2003년 11월 13일  
Date of Application NOV 13, 2003

출 원 인 : 유학철  
Applicant(s) YOU HACK CHURL

2004 년 12 월 6 일

특 허 청  
COMMISSIONER



【서지사항】

4류명} 특허출원서  
 5리구분} 특허  
 6신청} 특허청장  
 7출원일자} 2003.11.13  
 8명칭의 명칭} 홍조류로 제조된 종이 및 그 제조 방법  
 8명칭의 영문명칭} PAPER MADE FROM RHODOPHYTA AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME  
 9출원인}  
 10성명} 유학철  
 11출원인코드} 4-2001-016786-0  
 12리인}  
 13성명} 권혁성  
 14대리인코드} 9-2003-000158-8  
 15포괄위임등록번호} 2003-067175-0  
 16리인}  
 17성명} 이노성  
 18대리인코드} 9-2003-000159-4  
 19포괄위임등록번호} 2003-067176-7  
 20명자}  
 21성명} 유학철  
 22출원인코드} 4-2001-016786-0  
 23사청구} 청구  
 24지} 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 권혁성 (인) 대리인 이노성 (인)  
 25수수료}  
 26기본출원료} 20 면 29,000 원  
 27가산출원료} 5 면 5,000 원  
 28우선권 주장료} 0 건 0 원  
 29심사청구료} 5 항 269,000 원  
 30합계} 303,000 원  
 31감면사유} 개인 (70%감면)  
 32감면후 수수료} 90,900 원



【요약서】

【요약】

본 발명은 바다에서 자생하는 해조류의 일종인 홍조류로 제조한 종이 및 그 제조 방법을 개시한다. 본 발명에 따른 종이의 제조 방법은 홍조류의 유효성분을 추출하고, 사이즈제와 충전제 등의 제지공정의 첨가제를 가하고 초지하는 것이다. 이와 같이 제조된 종이는 환경 오염을 일으키지 않고, 일정한 시간이 경과하면 저절로 분된다.

【인어】

조류, 제지 공정

【명세서】

발명의 명칭】

홍조류로 제조된 종이 및 그 제조 방법[PAPER MADE FROM RHODOPHYTA AND METHOD  
MANUFACTURING THE SAME]

발명의 상세한 설명】

발명의 목적】

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 펄프 원료로서 목재가 아닌 홍조류를 사용하여 제조한 종이 및 그 제  
방법에 관한 발명이다.

일반적으로, 식물 원료를 기계적 또는 화학적으로 처리하여 얻어진 섬유를 펄프  
고 한다. 실제로, 목재 외에도 면, 대마, 아마, 황마, 저마, 마닐라삼,

지닥나무, 닥나무, 짚, 에스파르토, 대나무, 버갸스 등이 펄프 원료로 사용되고 있  
다. 그러나, 공업 원료로서 갖추어야 할 요건으로 물량이 풍부하고, 수집, 운반 및  
장이 용이하며, 가격이 저렴하여야 하고, 품질이 우수하여야 한다.

주요 펄프 원료인 목재는 주로 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌으로 구성되  
있으며, 이들 성분은 세포벽과 세포간층을 구성하는 물질로서 수체의 형성에 직접  
참여하고, 모든 수종에 80% 이상으로 존재한다. 부성분으로는 수지, 경유, 유지, 탄  
화물, 플라보노이드 등의 추출물과 그 밖의 무기물이 있는데, 이의 함량은 10% 이하이  
다. 이들 부성분의 대부분은 세포 내강 혹은 특수한 조직에 존재하는 물질로서 수목  
생리 작용에 관여하고, 그 종류와 양은 수종에 따라 다르다. 이 가운데, 셀룰로오

는 천연에 존재하는 유기 화합물 중 가장 많은 양으로 존재하며, 식물 세포벽을 이루는 주성분이다. 셀룰로오스는 상온에서 물, 묽은 산 및 알칼리에 불용이며 D-글루코스 잔기가  $\beta$ -1:4-글루코시드 결합을 하고 있는 고분자 물질이다. 목재 셀룰로오스의 경우 결정화도는 50-65%이며, 중합도는 3,000-6,000이다. 목재 셀룰로오스를 공적으로 이용하기 위하여 증해, 표백, 경제 등의 과정을 걸쳐 종이를 제조하거나 목를 가수분해시켜서 목제당(wood sugar)으로 이용하기도 하며, 여러 가지 화학적 처리를 하여 셀룰로오스 유도체를 만들어 활용하고 있다.

원료에서 펄프를 얻기까지 여러 가지 작업이 행하여지나, 크게 펄프 원료의 준비, 펄프화, 펄프의 정제로 분류할 수 있다. 목재 원료를 펄프화하기 쉬운 상태로 가하는 공정에는 절단, 박피, 선별 등의 작업이 있으며, 이는 원료의 종류에 따라 적히 행한다. 준비 공정을 마친 원료로부터 섬유를 얻는 공정을 펄프화 공정이라고 하며, 펄프 제조에서 가장 중요한 공정이다.

펄프 원료인 목재의 복합 세포간층을 쇄목기 등으로 파괴하거나, 수증기로 연화 후 물리력을 사용하여 이를 파괴하여 섬유를 얻을 수 있다. 이렇게 화학적 처리이 간단한 기계적 처리만으로 얻어지는 펄프를 기계 펄프라고 한다. 기계 펄프는 용이 높고 생산비가 저렴하나 리그닌 함량이 많아 고급 지종의 원료로는 적당하지다.

펄프 원료를 탈리그닌 약품으로 처리하면 복합 세포간층이 용해되어 섬유상으로리된다. 이러한 방법으로 제조한 펄프를 화학 펄프라고 한다. 화학 펄프 제

시 원료의 세포간층에 있는 리그닌은 물론 세포막 리그닌의 대부분이 제거됨과 동시에 많은 헤미셀룰로오스도 용해되고, 약간의 셀룰로오스도 분해된다. 화학 펄프는 질, 즉 셀룰로오스의 순도는 높지만, 기계 펄프에 비해 수율이 낮고 생산비가 높은 점이 있다. 화학 펄프의 제조법으로 이황산법, 소다법, 황산염법 등이 있다.

정선 공정은 펄프화 공정을 거친 원료에서 얻어진 섬유를 세척하고 선별하여 완전히 펄프화되지 않은 부분과 협잡물을 제거하는 공정이며, 이후 필요에 따라 표백할 수 있다. 레이온 펄프와 같이 고도의 품질을 필요로 하는 것에 대해서는 특정한 정처리를 행한다.

이상은 목재 원료로부터 펄프를 제조하는 일반적인 과정에 관한 설명이다. 그러나 전세계적으로 목재 자원 고갈이 심각해짐에 따라, 삼림과 환경을 보호하면서 종 원료 펄프를 생산하는 것이 당업계가 직면하고 있는 과제이다. 이러한 과제를 해결하기 위한 방안으로서, 1, 2년생 식물을 위주로 하는 비-목질계 식물 섬유로부터 지용 펄프를 생산하는 기술이 주목을 받게 되었다.

제지 원료로 이용가능한 비-목질계 식물로는 닥나무 인피(糊皮), 아마, 대마, 면, 마닐라삼, 벼짚, 버게스(bagasse) 등이 있다. 일반적으로, 비-목질계 식물은 탄, 헤미셀룰로오스, 무기물의 함량이 많고, 리그닌이 적게 함유되어 있으며, 펄프할 때 케미칼, 세미케미칼, 메카노케미칼 방법이 이용되고, 목재에 비해 매우 온화 조건으로 미표백 혹은 표백 펄프를 얻을 수 있다.

비-목질계 펄프는 그 섬유 형태, 화학적 조성, 비섬유 세포의 종류와 양에 따라 다양한 특성을 가지게 된다. 따라서, 비-목질계 펄프 단독, 혹은 목재 펄프와의 적배합에 의해 만들어지는 종이는 강도, 내구성, 전기적 특징, 광택, 치수 안정성

인쇄 성능을 용이하게 조절할 수 있어서, 다양한 용도로 이용될 수 있고, 따라서  
-용 범위도 넓다.

예를 들어, 한국공개공보 2001-1550호에서는 초본 식물의 하나인 옥수수줄 이용  
펄프의 제조 방법을 제안하고 있다. 제지용 펄프 원료로서 옥수수대를 사용하여,  
렴한 비용으로 한지와 유사한 양질의 종이를 생산한다. 구체적으로는, 펄프는 원료  
옥수수대를 분쇄, 고압증해, 고해, 분산, 제지 및 건조시킴으로써 제조하고, 증해  
에는  $\text{NaOH}$ 와  $\text{Na}_2\text{O}$ 로 이루어진 수용액,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 로 이루어진 수용액, 또는  
 $\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  및 안트라퀴논으로 이루어진 수용액을 이용한다.

그러나, 위 방법에서도 볼 수 있는 바와 같이, 비-목질계 식물 섬유로부터 제지  
화학 펄프를 제조하는 데에는 소다법, 아황산염법, 크라프트법이 주로 이용되고  
으나, 아황산염법 및 크라프트법은 증해액으로서 다량의  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  혹은  $\text{Na}_2\text{S}$ 와 같은  
화합물을 사용하지 않으면 안 된다. 이들 화합물에 의한 악취 및 폐수 오염이 심각  
수준에 이르고 있어, 이를 대체할 수 있는 악취 및 기술 개발이 절실히 요구되는  
이다. 탈황 펄프화법으로서 소다에 의한 증해 방법이 제안되었으나, 소다 단독으로  
헤미셀룰로즈 등 탄수화합물의 분해가 극심하여 펄프 수율이 떨어질 뿐 아니라 종  
의 강도가 저하되는 문제점이 있다. 이러한 점을 보완하기 위하여 최근 소다와 함  
안트라퀴논을 조제로서 사용하고 있는데, 안트라퀴논은 비수용성이어서 증해액 조  
상에 어려움이 있고, 방향족 화합물이기 때문에 생분해되기 어렵다. 또한, 안트라  
논은 매우 고가이므로, 비목재 펄프의 생산비를 증가시키는 원인이 되기도 한다.



발명이 이루고자 하는 기술적 과제]

• 이러한 제반 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명자는 홍조류로 종이를 제조하고 하였다. 홍조류로 종이를 제조할 수 있다면, 다음과 같은 이점을 기대할 수 있다.

- 원료 목재 구입에 드는 비용에 비해, 홍조류는 현저히 저렴한 비용으로 입수 수 있다.

- 홍조류는 증해 과정을 요하지 아니하는 바, 환경 오염의 문제를 일으키는 증액을 사용하지 않는다.

- 가공을 최소화한 천연 소재를 사용하므로, 일정한 시일이 지나면 저절로 생분된다.

- 최종 제품은 유해한 화학 약품을 함유하지 아니하므로, 인체는 물론이고 환경에 유해한 영향을 미치지 않는다.

- 홍조류는 접착성을 지니고 있으므로, 용이하게 가공할 수 있다.

- 홍조류는 리그닌 성분을 함유하고 있지 아니하므로, 이 성분을 제거하기 위한 복잡한 공정이나 화학적 처리를 필요로 하지 않는다.

홍조류의 일종을 사용해서 종이를 만들고자 하는 시도는 이전에도 이루어진 바 다. 예를 들어, 일본공개공보 평3-189486호는 수용성 다당류로 만든 종이 및 바인 섬유의 제조 방법에 대하여 개시한다. 여기서, 사용가능한 수용성 다당류는 한천, 라기난, 알긴산 등으로, 이 발명의 특징은 수용성 다당류에 대하여 난용성을 가지서 친수성을 띠는 용매에 수용성 다당류 수용액을 첨가하여 섬유상 침전물을 얻는

있다. 이러한 침전물로 만든 종이는 가식성 포장재로서 식품, 의약품에 대하여 사용된다. 그러나, 개시된 내용에 따라 이 발명을 실제로 실시하면 필름 형태의 물질이 얻어지는 바, 이를 종이라고 부르는 어렵다. 또한, 한국공개공보 1999-34085호는 라기난 생고분자를 이용한 셀로판 대체용 필름 제조 방법에 대하여 개시한다. 이 명은 카라기난이 온화한 조건에서 추출되며, 우수한 필름형성 능력을 가진다는 점 착안하여, 환경 폐기물의 문제를 일으키는 플라스틱 셀로판 소재의 대용으로 카라난을 사용하는 것에 대하여 기술하고 있다. 그러나, 본 발명자가 직접 실험해 본 과, 이 필름은 강도가 매우 약해서 실용적이지 못했다. 즉, 첨가제 등을 사용한 별의 가공이 필요하였다.

본 발명의 목적은 홍조류를 사용하여 필름 형태가 아닌, 종이 재질을 제조하는 있다.

#### 발명의 구성 및 작용]

##### 발명의 개요

본 발명은 홍조류로 제조한 종이 및 그 제조 방법을 개시한다. 본 발명에 따른 종이 제조 방법은 홍조류의 유효성분들을 열수 추출하고, 사이즈제와 충전제 등의 제지 경상의 첨가제를 가하고 초지하여 소정의 종이를 얻는 것이다. 또한, 홍조류들 고시킨 후, 전술한 공정을 실시하는 것도 가능하다.

##### 발명의 상세한 설명

이하에서는 본 발명을 구성요소별로 상세하게 설명한다.

##### 원료 물질: 홍조류

홍조류는 다른 조류보다 비교적 깊은 물에 서식하고, 크기가 비교적 작으며, 종 수는 4000여종으로 매우 다양하다. 홍조류는 녹조류, 갈조류보다 서식 범위가 넓어 수심에서부터 광선이 닿는 깊은 수심에까지 자생한다. 홍조류가 띠는 붉은 빛깔은 홍색의 피코에리트린(phycoerythrin)이지만, 엽록소, 카로티노이드의 영향으로 녹이나, 기타 빛깔을 띠는 경우도 있다. 홍조류 가운데 대표적인 것으로는 꼬시래기, 뚝가사리 등이 있다.

꼬시래기는 홍조류 돌가사리목 꼬시래기과의 해조로서, 강리라고도 부른다. 조대의 돌, 조개껍데기 등에 붙어 사는데, 특히 강물이 바다로 흘러드는 얕은 바닷가 자갈이나 말뚝 등에서 번식하며, 외해의 암초 위에서도 자란다. 몸통은 작은 쥘방 2장의 뿌리에서 모여나고 원기둥 모양이다. 촘촘하게 깃줄로 갈라지고 가지는 한쪽으로 치우쳐 나기도 한다. 몸에서 뿜어나온 가지는 지름 1 mm 이하의 철사 모양을 한 끈질로서 검은 빛을 띤 자주색 또는 짙은 갈색이다.

지반에서 떨어진 몸통과 가지는 바닷속 어디에서나 부유 생활을 할 수 있고, 그이의 생장이 빨라서 보충의 붙어사는 식물체보다 더 커진다. 식용하거나 한천을 만드는데 우뚝가사리와 섞어 쓰기도 한다. 한국, 일본, 사할린섬, 타이완 등 세계 각지에 널리 분포한다. 꼬시래기에서 열수추출한 한천성분은 일반적인 우뚝가사리 한천 비해 강도가 우수하므로 우뚝가사리 한천에 강도를 높이기 위한 목적으로 첨가된

우뚝가사리는 몸길이가 10~30 cm로 조건대(만조 때에는 수중에 잠기고, 간조 때는 수면 밖으로 모습을 드러내는 곳)의 중부 및 하부의 바위에 붙어있는 여러해살 바다 식물이다. 식물체는 뭉쳐나고 선상이며, 편압된 줄기와 양 가장자리에서 우

(羽狀)으로 갈라지는 가지로 이루어져서 전체가 부채 모양으로 퍼진다. 몸길이는 10~30cm, 주축의 나비는 1cm 내외로 굵다. 우뚝가사리는 보통 이 속에 속하는 물을 대표하는 말로서도 쓰이며, 한천질(寒天質)을 포함하므로 한천 제조의 주원료 이용되는 해초들로서 일찍부터 잘 알려졌다. 한천은 우뚝가사리를 주원료로 하여 우무·석묵·단박 등의 홍조식물을 10~20 % 가량 섞어서 만든다. 그 밖에 꼬시래기·새기 등도 한천 원료로 이용되나 이들은 각각 제조 방법이 약간 다르다. 우뚝가사는 다년생 식물로서 그 생활사는 배우체에 의한 유성세대와 사분포자체에 의한 무세대가 매우 규칙적으로 반복된다. 지방에 따라서 생육 시기에 약간의 차이가 있지 대체로 5~11월에 생육한다. 이 시기가 지나면 모체는 점차 녹아 없어지며 기부의 1는 줄기만 남게 된다. 그리하여 몸이 되면 다시 남아 있던 기부에서 새로운 적립을 형성하는 한편 포자에서 발아한 개체도 자라서 함께 번성한다. 한국·일본·인도·시아 등지에 분포한다.

한천은 홍조류의 세포벽 성분인 복합 다당류를 열수로 추출하여 동결, 용해, 건 과정을 거쳐 가공된 제품이다. 한천의 원료로서 많이 이용되고 있는 종류는 우뚝가사리, 깨우무, 새발, 꼬시래기, 가시우무, 비단풀, 단박, 들가사리, 석묵, 지누아 등이 있다. 이것은 원조의 종류, 서식 환경 및 제조 방법에 따라 특성이 달라지지만, 크게 아가로스와 아가로펙틴 7:3의 비율로 이루어져 있다. 이들 성분이 바로 한의 유효성분이 된다. 중성 다당류인 아가로스는 겔화하려는 특성이 강해 강도를 높이는 성질을, 산성 다당류인 아가로펙틴은 겔성이 약한 대신 점탄성을 향상시키는 성을 각각 갖고 있다. 그 구성 성분은 수분 13-24%, 무질소질(당질) 70-85%, 조단백

1.5-3.0%, 에테르 추출물 0.2-0.3%, 조섬유 0.5-0.8%, 회분 1-3% 등이다. 건조된

한천 제품은 그 무게의 20배 가량의 물을 흡수한다.

한천이 가진 대표적인 물성으로 응고성, 점탄성, 보수성을 들 수 있다. 한천은 반된 성질인 응고성과 점탄성을 가지고 있기 때문에, 두가지 물성을 조절하여 안정제, 증량제, 형성제, 농후제, 건조방지제, 물성유지제 등으로 활용할 수 있다.

한천 수용액은 다른 어떤 겔형성제 보다 강한 겔화 특성을 보인다. 한천 수용액 32-43℃에서 겔을 형성하며, 한번 형성된 겔은 80-85℃ 이하에서는 녹지 않는다. 겔화와 용해를 반복하더라도 원래의 한천겔 특성에는 변화가 없다. 투명한 한천은 착색이 용이할 뿐 아니라 설탕, 포도당, 글리세린 등을 첨가하면 굴절율이 증가고, 광택을 띠게 된다.

한천은 일반적으로 식품 산업에서 겔화제, 안정제, 점증제로 사용된다. 보다 구체적으로, 젤리, 푸딩, 양갱 등의 겔화제, 아이스크림, 요구르트 등의 유제품이나 청음료의 안정제, 떡 등의 노화방지제, 통조림의 변색방지제로서 사용되며, 커피나 주스, 청주 등의 청정제로도 이용된다. 또한, 한천은 겔 강도가 크고 투명한 다 부드럽고 안정성이 커서, 병원성, 비병원성, 곰팡이 등 다양한 미생물의 배지로 용되고 있다. 그 밖에, 식물, 야채, 과일 등의 조직 배양에 사용된다.

카라기난은 홍조류에 속하는 Chodrus, Euceuma속 등의 해조류로부터 추출한 수성 고분자 다당류로서 Kappa, Lambda, Lota의 3가지 종류로 생산된다. 이 3종류는 각 특성이 다르기 때문에 용도에 따라 종류를 선택하거나 적절히 혼합하여 사용된다. 카라기난은 일반적으로 효료로 많이 사용되지만 물에서 겔 형성 능력이 때

우수하고, 이 겔은 열 가역성이 뛰어나기 때문에, 이를 이용하여 디저트 겔리의  
-화제로 사용하며 잼이나 다류, 그리고 방향제나 소취제의 겔화제로도 사용된다.

또한, 카라기난은 단백질과의 반응성이 우수하여 이를 이용해 어묵, 축육의 가  
품인 어묵, 햄, 소세지, 게맛살의 조직개량제로 사용하며 유제품으로서는 아이스크  
류의 조직개량제, 밀크푸딩의 겔화제, 초코우유, 두유의 현탁안정제, 치즈의 지방  
ey분리 방지제, 휘핑크림의 기포안정제 등으로 사용된다. 기타 증점력을 이용하여  
러가지 음료나 소스류 등 식품 전반에 걸쳐 다양하게 이용될 뿐 아니라 치약이나  
장품 등에도 널리 사용되고 있다.

통상, 건조원조 중량당 분말 한천의 수율은, 목재에서 펄프를 추출하는 수준과  
슷하거나 더 높은 60-80% 정도이다.

이상 설명한 것과 같이, 본 발명에 따른 원료로서는 우뚝가사리, 꼬시래기를 비  
한 홍조류를 제한없이 사용할 수 있고, 또한 홍조류로부터 제조된 카라기난이나 한  
등을 이용하는 것도 가능하다. 각 원료의 선택에 따라, 제지 공정에서 약간의 차  
가 있을 수 있다.

#### 일반적인 제지 공정

일반적으로 "종이"라 함은 인쇄, 필기, 포장 등에 사용할 수 있도록 셀룰로오스  
류가 망상 구조를 이루어 시트 형태로 된 것을 말하며, 각종 처리로 용도에 알맞  
종이를 제조하는 것을 "제지"라고 한다. 종이를 만드는 공정, 즉 제지 공정은 최  
제품인 종이의 용도에 따라 약간씩 달라지나, 대체로 다음과 같다.

#### (1) 고해

• 펄프 공장에서 생산한 펄프를 아무런 가공도 하지 않고 그대로 종이로 만들면  
도가 약하고 표면이 거칠며 투기성이 과도하게 높아지는 등 일반적인 용도로 사용  
하기 어려운 종이가 얻어진다. 이것은 천연 펄프의 섬유가 강직하고 표면적이 적어서  
섬유와 섬유의 결합이 잘 일어나지 못하기 때문이다.

따라서, 물에서 섬유를 기계적으로 처리하여 초지하기에 적합하도록 만들어주어  
하는데, 이 공정을 고해라고 한다. 섬유의 절단이 일어나는 것을 유리상 고해  
(free beating)라고 하고, 피브릴화(fibrillation)가 주로 일어나는 경우 점상 고해  
(set beating)라고 한다. 고해에 의해서, 섬유 외층이 제거되고, 내부 피브릴화가 일  
나며, 섬유 길이가 절단되고, 미세 섬유가 형성되며, 화학적 조성물의 부분적 용해  
일어난다. 고해는 섬유를 유연하게 만들어 섬유간 결합을 증대시키므로, 고해도가  
높아갈수록 종이는 치밀한 구조를 갖게 된다.

#### (2) 사이징

종이에 잉크 또는 물의 침투저항성을 부여하는 공정이며 이 때 사용되는 약품을  
아즈제라고 한다. 사이징에는 표면 사이징(surface sizing)과 내침 사이징  
(internal sizing)의 두 종류가 있다.

#### (3) 충전

점토 또는 탄산칼슘 등의 광물질을 초지시 펄프에 혼입하는 공정이다. 종이의  
투명도, 인쇄적성 및 평량을 증가시킨다.

#### (4) 선별 및 정선

•

지료를 초지기에 보내기 전에 지료에 섞여있는 협잡물을 제거하여 제조되는 종이의 성질을 일정하도록 하는 공정이다.

#### (5) 초지

펄프와 사이즈제, 충전재, 각종 첨가제 등이 혼합된 지료로부터 와이어 상에서 펄(web)을 형성시킨 후, 압착, 탈수, 건조하여 종이를 만드는 공정이다. 와이어상에서 지펄을 형성하는 방법에 따라 초지기를 장망식, 환망식, 쌍망식으로 구분한다.

#### (6) 가공

가공은 제조된 종이를 원지로 하여 도공, 변성, 흡수, 적층 등의 각종 가공처리를 행하는 공정이다.

본 발명에 따른 제지 방법에서는, 원료로 목재 펄프가 아닌 홍조류를 사용하므로 고해 과정이 필수적이지는 않지만, 원조를 사용할 경우에는 고해 과정을 거치는 것이 좋다. 고순도의 한천 제품을 사용한다면, 고해를 별도로 실시할 필요는 없다. 한, 상기 (2)~(6)의 단계 역시 선택적으로 행해질 수 있다.

### 첨가제

종이를 만드는 데 있어서, 단순히 펄프만으로는 양질의 종이를 제조하기 어렵고 또한 초지 공정의 생산성을 높게 유지할 수 없다. 따라서, 펄프만을 이용해서는 얻을 수 없는 독특한 특성을 종이에 부여하기 위하여, 혹은 초지 공정의 효율성과 생산을 증대시키기 위하여 다양한 종류의 첨가제가 활용되고 있다. 이하에서는, 상기 단계에서 사용될 수 있는 첨가제에 관하여 구체적으로 설명한다.



첨가제 가운데 종이의 품질 특성을 변화시키기 위해 사용하는 물질을 기능성 첨가제라고 하고, 공정의 효율화를 위하여 첨가되는 물질을 공정 조절제라고 한다. 예 들어, 종이의 내수성 향상을 위해 사용되는 각종 사이즈제, 광학적 특성 및 표면성을 개선하기 위하여 사용되는 충전물, 그리고 건조지력증강제와 습윤지력증강제는 지료에 첨가된 다음 초지 과정을 거치면서 지필에 잔류하여 종이의 품질 변화를 발생시키는 물질이므로 기능성 첨가제에 해당한다. 이와는 달리, 탈수촉진제, 보류향제, 소포제, 슬라임 조절제 등은 종이의 품질 향상보다는 공정의 효율화를 위하여 용되므로 공정 조절제로 분류할 수 있다.

보류향상제란 지료내에 포함된 미세분을 서로 응집시킴으로써 초지시 백수계로 들어 유출되는 것을 방지하기 위하여 사용되는 첨가제를 의미한다. 초지계에 존재하는 미세분은 대부분 음전하로 하전되어 있기 때문에 양전하를 띤 염이나 양이온성 분자 전해질이 보류향상제로 사용되나, 경우에 따라서는 음이온성 고분자 전해질을 용하기도 한다. 보류향상제로 사용하는 고분자 전해질은 매우 다양하지만, 가장 널리 활용되는 것은 폴리아크릴아미드 고분자 전해질이다. 그 밖에 PEI (폴리에틸렌 이민), poly-DADMAC (디아릴디메틸 암모늄 클로라이드), PEO (폴리에틸렌 옥사이드) 등도 보류향상제로서 널리 사용되고 있다.

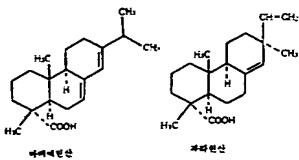
충전제는 종이의 백색도, 불투명도, 광택도, 평활성 및 인쇄 기작을 향상시키기 위해 사용되는 백색의 미립 분말이다. 충전제로 사용되는 물질에는 활석, 백토, 탄산슌, 이산화티탄 등이 있다. 충전제의 평균 입경은  $1\ \mu\text{m}$  이하이며, 굴절률은 이산화탄을 제외하면 1.5-1.6 범위를 가진다. 일반적으로, 입도가 작아질수록 광산란 특이 우수하므로 충전제의 함량이 증가할수록 종이의 백색도는 증가한다. 하지만, 충

제는 섬유간 수소 결합 형성을 방해하므로, 충전물의 함량이 증가하면 종이의 인장-도, 파열강도, 내열도, 강성도 등이 감소한다.

종이에 내수성을 부여하기 위하여 사용하는 물질을 사이즈제라고 한다. 친수성 당류 표면을 소수성으로 변화시키기 위해서는 소수성의 물질로 그 표면을 피복하여 한다. 종이란 물을 매체로 하여 생산되므로, 이러한 소수성 물질은 물에서 용해되-가 혹은 에멀션 상태로 안정하게 존재하여야만 내침 사이즈제로 활용가능하다.

D(alkyl ketene dimer), ASA(alkenyl succinic anhydride), 젤라틴, 왁스, 분산 로-사이즈 등은 에멀션 형태의 사이즈이며 검화로진 사이즈는 용액상의 이즈제이다. 사이즈제의 사이징 효과를 극대화하기 위해서는, i) 사이즈제가 지필-성 과정에서 백수로 유출되지 않도록 해야하며, ii) 사이즈제가 종이 표면에 균일-게 분포되도록 하여야 하고, iii) 사이즈제의 소수성 부분이 외부로 노출되도록 사-이즈제를 적절히 배향하여야 하며, iv) 배향된 사이즈제는 액상과 접촉하더라도 그-태를 유지할 수 있도록 섬유 표면에 강하게 고착되어 있어야 한다.

로진 사이즈징에 사용되는 로진은 소나무의 생송지에서 얻어지는 실험식  $C_{27}H_{27} \sim C_{33}COOH$ 인 여러 가지 레진산과 기타 지방산의 혼합물로, 무정형이며, 75-95℃-서 용융되고, 투명한 황갈색을 띠며, 물에 녹지 않으나 알칼리에 의해서는 검화되-용해되는 물질이다. 로진의 80-90%를 접하는 레진산은 크게 아비에탄산형과 피마-산형으로 구분할 수 있다.



이들 레진산을 분자 구조 측면에서 살펴보면 3개의 6각형 고리 구조를 기본으로 하는 커다란 소수성 부분과 하나의 친수성 카르복실산으로 구성되어 있으므로 물에 해되지 않는다. 따라서, 내철 사이즈제로 로진을 활용하기 위해서는 물에 용해될 있도록 알칼리로 검화시키거나, 혹은 분산시킨 다음 로진 입자를 계면활성제 혹은 산제를 이용하여 분산 입자로 안정화시켜야 한다. 전자를 검화로진, 후자를 분산로이라 칭한다.

제지용 알돔은  $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 의 화학식을 갖는 알루미늄 설페이트를 말한다. 결정수의  $n$ 은 14-18이지만, 공업용 알돔은 14개의 결정수를 갖고 있다. 알돔은 pH 조절, 보류제, 탈수촉진제, 소포제, 피치제거제, 프레스 피킹 억제제, 습윤지력증강제, 경화제 등 매우 다양도로 사용되어 왔으며, 특히 로진 사이징에는 필수불가결한 질이라 할 수 있다.

일반적인 로진 사이즈제는 물에서 음전하를 띠고 있으므로, 섬유에 정착되지 않는다. 따라서, 알돔을 이용하여 양이온을 공급함으로써 이를 섬유에 정착시키는 것이 필수적이다. 뿐만 아니라 알돔은 일단 섬유에 정착된 로진 분자를 소수성 부분이 밖향하도록 하고 이를 섬유에 고정시키는 역할도 한다.

로진과 알뮴을 이용하여 종이에 내수성을 부여하고자 하는 경우에는 지료의 pH - 산성으로 유지시켜야 한다. 이와 같이 산성 조건에서 초지된 종이는 강도 및 내구 이 약하며, 탄산칼슘을 충전물로 이용할 수 없다. 또, 산성 조건에서 초지 설비의 식이 심하게 발생할 뿐 아니라 탈수성이 불량한 단점도 있다. 이러한 문제를 해결 기 위하여 중성 혹은 알칼리성 지료를 사용하여 초지하는 기술이 개발되었으며, 국 에서도 널리 보급되어 있다. 중성 혹은 알칼리성 초지 방식에서는 알뮴을 사용할 없기 때문에, 로진 사이즈제를 활용하기 어렵다.

중성 혹은 알칼리성 초지계에서 활용될 수 있는 대표적 사이즈제에는 AKD(alkyl tene dimer)와 ASA(alkenyl succinic anhydride)가 있다. 이들 사이즈제는 화학 응에 의해 섬유 표면에 정착되므로 알뮴을 사용하지 않아도 충분한 내수성을 얻을 있다.

고해도가 증가하면 섬유가 유연해지고 피브릴화되므로 섬유간 접촉이 크게 향상 고 결과적으로 인장강도, 파열강도, 내절도, 내부 결합 강도, 강성도, 마모 형성, 펌핑 저항성, 밀도, 무기 저항성, 표면 평활성 등 다양한 강도와 물성의 증 효과를 얻을 수 있다. 그러나, 인열강도, 압축성, 유연성, 두께, 불투명도 등은 유간 접촉이 증가됨에 따라서 저하된다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 고해에 존하지 않고 종이의 강도를 증가시킬 수 있는 첨가제를 사용할 수 있는데, 이러한 료 내부 첨가제를 건조지력 증강제 혹은 지력 증강제라고 한다.

건조지력 증강제는 크게 천연고분자 물질과 합성고분자 물질로 나눌 수 있다. 연고분자 건조지력 증강제에는 양성 전분과 식물성 검이 있으며, 합성고분자 지력 강제로는 아크릴 아미드를 기본으로 한 고분자 물질이 주로 사용되고 있다.

종이가 물에 완전히 포화된 상태의 강도를 습윤 강도라고 하는데, 습윤 강도를  
가시킴을 위해 사용되는 첨가제를 습윤지력 증강제 혹은 습강제라고 한다. 습윤지  
증강제의 사용에 의해 종이의 습윤지력이 건조지력에 비해 15% 이상이 되면, 습강  
라고 분류한다. 여과지나 종이 수건과 같은 지종은 사용 중 물과 접하게 되므로 습  
강도가 약하면 많은 문제가 발생한다. 즉, 지종에 따라서 물이 흡수되어도 강도를  
유지시키는 것이 필요한 경우가 있다. 습윤지력 증강제는 지료에 투입되어야 하므로  
용성이어야 하며, 화학적 반응성을 가져야 한다. 습윤지력 증강제로서 요소-포름알  
데하이드 수지, 멜라민-포름알데하이드 수지, 에폭시화 폴리아미드 레진 등이 사용될 수  
다.

현재 정보전달매체로서 종이의 역할을 제고하기 위하여, 다양한 색상을 갖는 종  
과 판지가 활용되고 있으며, 각종 화장지와 종이 내프킨 등도 색상을 지닌 제품이  
리 애용되고 있다. 색상을 지닌 종이는 각종 염료나 안료에 의해 제조되며, 이러한  
질을 적절하게 활용하기 위해서는 다양한 기술적 고려가 필요하다. 염료는 특성에  
따라 산성 염료, 염기성 염료, 직접 염료로 나눌 수 있다.

산성 염료는 염료 분자에 술폰산기나 이의 나트륨염이 하나 이상 함유되어 있는  
료이다. 산성 염료는 섬유와 마찬가지로 음전하를 띠므로 섬유에의 정착 특성이 결  
되어 제지용으로 활용도는 매우 낮다.

염기성 염료는 물에 용해되어 양이온성을 띠는 염료로서 음이온성의 펄프 섬유  
정전기적 인력으로 용이하게 정착되는 특성이 있다. 염기성 염료는 색깔이 선명하  
고, 저렴한 이점이 있으므로 주로 포장용지의 제조에 활용되고 있다.

제지용 염료의 70%를 점하는 것이 직접 염료이다. 직접 염료는 펄프 섬유에 대하여 직접성과 친화성이 매우 높다는 장점을 가진다. 음이온성 직접 염료는 분자량이 우 크고 평면형이며 다수의 이중결합이 공액형으로 존재하고, 또한 술폰산기와 수기가 존재하므로 물에 용해된다. 양이온성 직접 염료는 모든 지종에 사용될 수 있으나, 제품 가격이 낮은 저급 지종에는 원가 상승 요인이 발생하므로 활용에 제한을 받는 염료이다.

종이의 백색도, 광택 등 미적인 상품가치 향상과 인쇄 적성의 향상을 위하여 도액으로 종이를 도공 처리할 수 있다. 도공액은 원지에 피복하여 평활한 도공층을 형성하고 잉크를 수리하여 양호한 인쇄 효과를 발현할 수 있어야 한다. 도공액에 요구되는 성능으로는 크게 도공 적성, 도공지 품질, 인쇄 적성의 3가지를 들 수 있다. 공액은 안료, 바인더, 보조약품으로 구성된다.

도공액의 주된 구성 성분인 안료는 전부 백색 안료로서 백지 광택, 백색도, 불명도, 평활도, 잉크 수리성 등 도공지의 광학적 성질 및 인쇄 적성에 큰 영향을 미친다. 안료는 크게 무기 안료와 유기 안료로 구분할 수 있다. 무기 안료에는 경제한 연 광물질 안료(클레이, 탈크, 중질 탄산칼슘), 복합 합성 안료(세틴 화이트) 및 합성 안료(이산화티탄, 경질 탄산칼슘, 수산화 알루미늄) 등이 있다. 이와 같은 다양한 무기 안료에 비해서, 유기 안료로 사용되고 있는 것은 플라스틱 안료 정도이다.

도공액에서 바인더는 안료와 안료 및 도공층과 원지를 접착시키기 위해 사용된다. 바인더의 배합량이 불충분하면 인쇄시에 도공층의 뜰짐이나 벗겨짐이 발생한다. 인더를 충분히 배합하면 이러한 문제가 일어나지 않지만, 과잉으로 배합하면 잉크

리성이 나쁘게 되고, 광택, 패색도, 불투명도가 저하된다. 종이 도공용 바인더로는 아텍스(에멀션형 고분자)와 전분, 카제인 등과 같은 수용성 바인더가 사용된다.

안료나 바인더와 같은 주된 구성 성분 외에, 이들의 성능을 완전하게 발현시키거나 개선시킬 목적으로 여러 가지 보조약품이 도공액에 첨가된다. 이러한 보조약품 예로는 윤활제, 분산제, 내수화제, 방부제, 소포제, 염료들 들 수 있다.

이상에 기술한 첨가제들은 본 발명에 따른 종이 제조시에 선택적으로 첨가할 수 있다. 특별히 기술하지 않더라도, 당업자에게 알려진 첨가제는 어떤 것이나 사용이 가능하다.

#### 종이의 제조

본 발명에 따라서, 종이는 전술한 제지 공정과 첨가제를 이용하여 제조할 수 있

먼저, 한천을 원료로 사용하는 경우에는 꼬시래기한천, 우뚝가사리한천 또는 그 혼합물을 수용액 형태로 만들고, 약 80-90℃의 온도로 가열한다. 이러한 열수 추출 경을 거친 후, 상기 첨가제들을 선택적으로 가한 다음, 필요에 따라 적당한 크기와 껍데로 초지한다. 한가지 예로서, 열수 추출한 한천에 송진으로 사이징하고, 탄산칼슘을 충전한 후, 지료에 섞여있는 불순물을 제거하여, 초지 및 가공한다. 이 예에서 사이징제로서 송진을, 충전제로서 탄산칼슘을 사용하였으나, 전술한 바와 같은, 업자에게 공지된 다른 첨가제 또한 제한없이 사용될 수 있다.

카라기난을 사용하는 경우에는 상기 한천과 거의 동일하게 처리하되, 초반에 약  $-60^{\circ}\text{C}$ 의 보다 낮은 온도로 가열한다.

전술한 것처럼, 원료 물질로는 한천, 카라기난 뿐만 아니라, 우뚝가사리나 꼬시래기 등의 원조들 그대로 사용하는 것도 가능하다. 우뚝가사리나 꼬시래기와 같은 원료들을 사용하는 경우에는, 처음에 고해 과정을 거치는 것이 좋다.

본 발명자가 실험한 바로는, 분말 한천과 같이 정제된 제품을 사용한 경우 고급 껌질의 종이가 얻어졌고, 홍조류 원조들 그대로 사용한 경우 저급한 종이가 얻어졌

또한, 원료 물질은 특정한 한가지 물질에 한하지 않고, 여러 물질을 혼합하여 용해도 좋다. 예컨대 우뚝가사리와 꼬시래기를 함께 사용하는 방법이 있다. 특히, 시래기는 결합력을 높여주는 역할을 하므로, 첨가시 최종 제품의 강도가 높아지게 다. 따라서, 강도가 높은 종이를 얻고자 할 때에는 꼬시래기의 함량을 높이도록 한

본 발명에 따른 제지 공정에 첨가되는 구성 성분의 양은 필요한 범위내에서 임의로 선택하여 사용할 수 있다. 홍조류의 양은 물에 대하여 0.1 내지 20 중량% 범위가 바람직하다. 사이즈제는 전체의 0.05 내지 5 중량%를 차지하는데, 특히 사이즈제로서 송진을 사용하는 경우에 수산화나트륨(송진을 검화하기 위해 사용함)은 송의 0.1 내지 5 중량%가 되도록 첨가하는 것이 좋다. 충전제는 0.1 내지 20 중량%가 되도록 첨가할 수 있다. 그 외, 보류항상제, 건조저력증강제, 습윤저력증강제, 염료는 당업계의 관행에 따라 적정량을 선택하여 첨가한다.



본 발명은 이하 실시예에 의해 보다 구체적으로 설명될 것이다. 그러나, 이러한 실시예는 발명의 구체적인 실시 태량을 예시하는 것일 뿐, 어떤 형태로든 본 발명을 경하지 않는다.

## 실시예

### 실시예 1

분말 우뚝가사리한천 5g과 분말 꼬시래기한천 5g을 물 500cc에 넣고 90℃ 이상 지 않게 온도를 유지하면서 5분 동안 교반한 다음, 150℃로 가열하여 용융시킨 송 (로진)에 같은 분량의 수산화나트륨 20% 수용액을 가하여 겹화 (gum化)시킨 것을 사 즈제로 5g (1 W%) 첨가하였다. 이어서 수산화나트륨의 강알칼리성을 중화하여 한천 액과 로진검이 잘 반응하도록 알들을 2.5g (0.5 W%) 첨가하여 교반하였다. 건조지 증강제로 전분을 8g (1.6 W%) 투입하고, 고르게 호화하도록 교반하였다. 이 상태에 초지하면 투명한 종이 만들어졌다. 여기에 25g (5 W%)의 탄산칼슘을 충전제로 첨 하여 교반한 다음 초지하면 불투명한 백색의 종이를 만들 수 있었다. 초지하기 직 까지 90℃ 이상 끊지 않을 정도의 온도를 계속 유지해 주었다.

### 실시예 2

분말 우뚝가사리한천 5g과 분말 꼬시래기한천 5g 대신에 분말 카라기난 5g과 분 꼬시래기한천 5g을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 실시하였

### 실시예 3

분말 우뚝가사리한천 5g과 분말 꼬시래기한천 5g 대신에 분말 우뚝가사리한천 10g을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 실시하였다.

#### 실시예 4

분말 우뚝가사리한천 5g과 분말 꼬시래기한천 5g 대신에 분말 꼬시래기한천 10g 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 실시하였다.

#### 실시예 5

분말 우뚝가사리한천 5g과 분말 꼬시래기한천 5g 대신에 건조 우뚝가사리 15g을 계격으로 고해하여 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 실시하였

#### 실시예 6

분말 우뚝가사리한천 5g과 분말 꼬시래기한천 5g 대신에 건조 꼬시래기 15g을 계격으로 고해하여 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 실시하였

#### 실시예 7

충전제로 탄산칼슘 대신 이산화티탄 15g (3 Wt%)을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 실시하였다.

이상과 같은 실시예로부터 얻어진 종이는 매우 강도가 강하여 잘 찢어지거나 부지지 않았고, 표면이 매끄럽고 촉감이 우수하였다. 또한, 원재료의 종류와 중량, 다 첨가제의 함량을 조절함으로써, 보다 다양한 종이 제품을 얻을 수 있었다.

#### 발명의 효과]

- 본 발명은, 구하기 쉽고 값싼 천연 원료인 홍조류로 종이를 제조함으로써, 목재 펄프에 대한 수요를 감소시키고, 비용을 절감하며, 펄프 처리에 따른 환경 오염을 방지하는 효과를 갖는다. 또한, 제지 과정에서 원료 물질 및 첨가제의 함량을 임의로 절하여, 목적하는 강도와 투명도를 가진 종이를 얻을 수 있다. 본원 발명의 종이는 간에 흐르면 저절로 분해될 것이므로, 일회용 봉투나 투명 창봉투의 용도로 사용하에 적합하다.

특허청구범위]

청구항 1]

홍조류 또는 건조한 홍조류를 분말화하여 고해한 원료, 또는 홍조류의 유효성분을 추출하여 한천으로 가공한 원료에 물을 첨가하여 가열하는 제 1 단계, 여기에 이즈제를 첨가하는 제2 단계, 상기 제2 단계에서 얻어진 것을 초지 가공하는 제3 제를 포함하는, 홍조류로부터 종이를 제조하는 방법.

청구항 2]

1항에 있어서, 제2 단계에서 사이즈제와 함께 충전제를 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3]

1항에 있어서, 상기 홍조류는 우뚝가사리, 꼬시래기, 또는 이들의 혼합물인 것을 정으로 하는 방법.

청구항 4]

1항 또는 제2항에 있어서, 초지 가공 이전에 건조저력증강제, 습윤저력증강제, 보향상제 또는 염료를 포함하는 첨가제를 가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5]

1항 또는 제2항의 방법에 따라 제조되는, 홍조류를 주성분으로 한 종이.

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR04/002939

International filing date: 12 November 2004 (12.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR  
Number: 10-2003-0080330  
Filing date: 13 November 2003 (13.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 02 December 2004 (02.12.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse